

II-059 - PERFORMANCE DO REATOR UASB NO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA INDÚSTRIA DE CURTUME

Fabrizio Butierres Santana⁽¹⁾

Engenheiro Químico, formado pela Fundação Universidade do Rio Grande, mestre Engenharia Química da Universidade federal de Santa Catarina, e doutorando do no Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade federal de Santa Catarina.

Hugo Moreira Soares

Engenheiro Químico formado pela UFRJ, Mestre em Engenharia Química pela EPUSP, Doutor em Engenharia Ambiental pela UMSS, atualmente professor do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC.

Endereço⁽¹⁾: Servidão Maria da Glória, 220, apartamento 6 - Córrego Grande – Florianópolis – SC - CEP: 88037-610 - Brasil – Tel: (0 48) 234 9506 - e-mail: butierres@enq.ufsc.br.

RESUMO

As águas residuárias de curtumes caracterizam-se por possuírem elevadas concentrações de compostos tóxicos, como cromo, amônia, sulfatos e compostos orgânicos de baixa biodegradabilidade. Por apresentarem estas características o tratamento deste efluente é extremamente difícil, tendo que ser aplicadas diversas tecnologias, físico-químicas e biológicas. Este trabalho teve como objetivo testar a aplicação da tecnologia de tratamento anaeróbio para a depuração de águas residuárias da indústria de curtume proveniente da etapa de re-curtimento. Para isto foi utilizado um reator UASB. Foram tratadas nos reatores duas amostras desta água residuária. As concentrações de DQO encontradas foram de 6250 e 11050 mg/L para primeira e segunda amostra, respectivamente. Ambas amostras apresentavam baixas relações de DQO:SO₄²⁻, cerca de 1,5. Foi encontrada na segunda amostra uma alta concentração de N-NH₄⁺, de 919 mg/L. Durante a operação, o reator UASB atingiu 74,77% em uma carga de 3,315 gDQO/L.dia. Foi observada durante a operação do reator uma significativa remoção de NH₄⁺, que alcançou 48%. Durante todo o tempo de operação deste sistema, não foi observado o acúmulo de ácidos orgânicos voláteis no efluente do reator e nem a produção de biogás. Para elucidar esta questão foram realizados testes de adsorção do efluente na massa microbiana (lodo) e de biodegradabilidade do efluente, que demonstraram não ter uma influência significativa no balanço de DQO.

PALAVRAS-CHAVE: Curtume, UASB, Adsorção, Remoção de DQO, Sulfato.

INTRODUÇÃO

Os efluentes do processo de produção de couros são conhecidos por possuírem uma alta carga de constituintes orgânicos e inorgânicos. Caracterizam-se pela presença em altas concentrações de proteínas de baixa biodegradabilidade, altos níveis de sulfeto e cromo. Por estas características, são altamente tóxicos para os vários tipos de microorganismos presentes nos processos biológicos. A carga orgânica, indicada pela Demanda Química de Oxigênio (DQO), está numa faixa de 3000-10000 mg l⁻¹ e pela Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅), que esta numa faixa de 1000-4000 mg l⁻¹ (POOLE, 1982; CHEDA et al., 1985; SASTRY, 1986; BAI e SIVATHANU, 1988; JOCHIMSEN et al.,1997).

Varias técnicas tem sido aplicada para o tratamento dos efluentes provenientes dos curtumes, podendo as mesmas serem aplicadas ao tratamento do efluente total ou de suas frações parciais (DI IACONI et al., 2001; GARROTE et al., 1995; RAM et al., 1999; SHRANK al. et., 2001). Pela presença de altas cargas orgânicas nos efluentes dos curtumes, o processo de tratamento anaeróbio torna-se favorecido, por possuir uma baixa produção de lodo (SPEECE, 1995). Resultados experimentais descritos na literatura (TUNICK e FRIEDMAN) demonstram que os processos de tratamento anaeróbios são capazes de reduzir a carga orgânica de um efluente de curtume, proveniente da ribeira, (“Beamhouse”), em torno de 60%, com uma carga orgânica volumétrica aplicada ao reator de 4,92 Kg/m³/dia.

Assim, o processo de tratamento anaeróbio em reator UASB foi testado para verificar a biodegradabilidade do efluente de uma das etapas do processo de curtimento, o re-curtimento.

MATERIAIS E MÉTODOS

AMOSTRAGEM E CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES

O efluente foi coletado da etapa de re-curtimento do processo de produção de couros. Duas amostras de 25 l do efluente foram coletadas de forma que possa caracterizar um resíduo semelhante ao encontrado em condições normais do processo de produção da indústria. O efluente foi coletado em um frasco plástico de 25 l limpo, sendo após transportado da cidade de origem do curtume para Florianópolis sem nenhum tipo de preservação química ou térmica, ficando exposto a temperatura ambiente por cerca de 6 horas. Após, uma alíquota foi retirada para a caracterização e o restante do efluente foi redistribuindo em frascos menores e congelados em freezer na temperatura aproximadamente de -5°C , como forma de preservação das características originais.

A caracterização do efluente, bem como o acompanhamento do processo compreendeu a determinação dos parâmetros: pH temperatura, alcalinidade total, DBO_5 , COT, DQO, fósforo total, nitrogênio total, nitrogênio amoniacal, cloreto, fluoreto, nitrito, nitrato, sulfato, sólidos totais (ST), sólidos voláteis (SV), sólidos dissolvidos à 180°C , ácidos orgânicos voláteis e volume de gás. Estas análises seguiram os procedimentos descritos pelo Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, AWWA & WPCF, 1995).

SISTEMA EXPERIMENTAL

Foi projetado um reator de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB), possuindo um volume total de 1.000 ml, e um volume útil em torno de 770 ml. O mesmo foi construído em PVC com diâmetro interno de 7,5 cm e uma altura de 22.63 cm, onde está localizada a saída do efluente tratado. Este reator possui mais dois pontos de amostragem, localizados a 6 cm e 12 cm de altura da base do reator, para verificar as condições da zona de digestão do reator, e um ponto localizado no topo do reator para a coleta do biogás formado.

O sistema é alimentado com a utilização de uma bomba peristáltica Masterflex® - Computerzed - Drive / Modelo 7550-62, e mantido aquecido a uma temperatura de $35^{\circ}\text{C} \pm 1$, pelo uso de uma serpentina onde circulava água aquecida em um banho termostátizado.

INÓCULO

O inóculo utilizado foi obtido de um reator de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB), utilizado para o tratamento de esgoto doméstico da cidade de Florianópolis. Sua concentração de sólidos totais foi de 96606 mg/l e de sólidos voláteis de 40162 mg/l. A atividade metanogênica específica do lodo inoculado, bem como o seu desenvolvimento durante a operação do reator foi realizado segundo metodologia descrita proposta por SOARES et. al. (1997).

PARTIDA E OPERAÇÃO

A partida do sistema de tratamento foi feita com o próprio efluente proveniente da etapa de recurtimento, sofrendo este uma diluição inicial de 5 vezes. Esta diluição teve como objetivo minimizar as possíveis características tóxicas do efluente e como forma de controle da carga orgânica aplicada no sistema de tratamento.

Ao efluente foi adicionada uma solução de nutrientes como suprimento de fósforo, de forma a manter uma relação entre DQO:N:P de 350:5:1, conforme propõe CHERNICHARO (1997).

A operação dos reatores consistiu de duas fases realizadas com os efluentes das diferentes amostras coletadas. A primeira fase foi realizada com o efluente da primeira coleta, onde este sofreu uma diluição de 5 vezes, sendo esta diluição mantida até que os parâmetros de controle de processo (DQO, produção de ácidos orgânicos, e Biogás) mostrassem uma evolução. A primeira etapa teve um período de operação do início até o 119^o dia. A segunda fase consistiu do tratamento do efluente obtido pela segunda coleta. Nesta etapa foi realizado um processo de diminuição da diluição realizada anterior no efluente bruto coletado, como uma

forma de aumento da carga orgânica volumétrica aplicada ao reator. O período de operação desta etapa iniciou no 107^o dia de operação, e durou 85 dias. O tempo de retenção hidráulico (TRH) durante estas etapas foi mantido constante em 48 horas, e somente no último período de aumento de carga o TRH foi alterado para 72 horas.

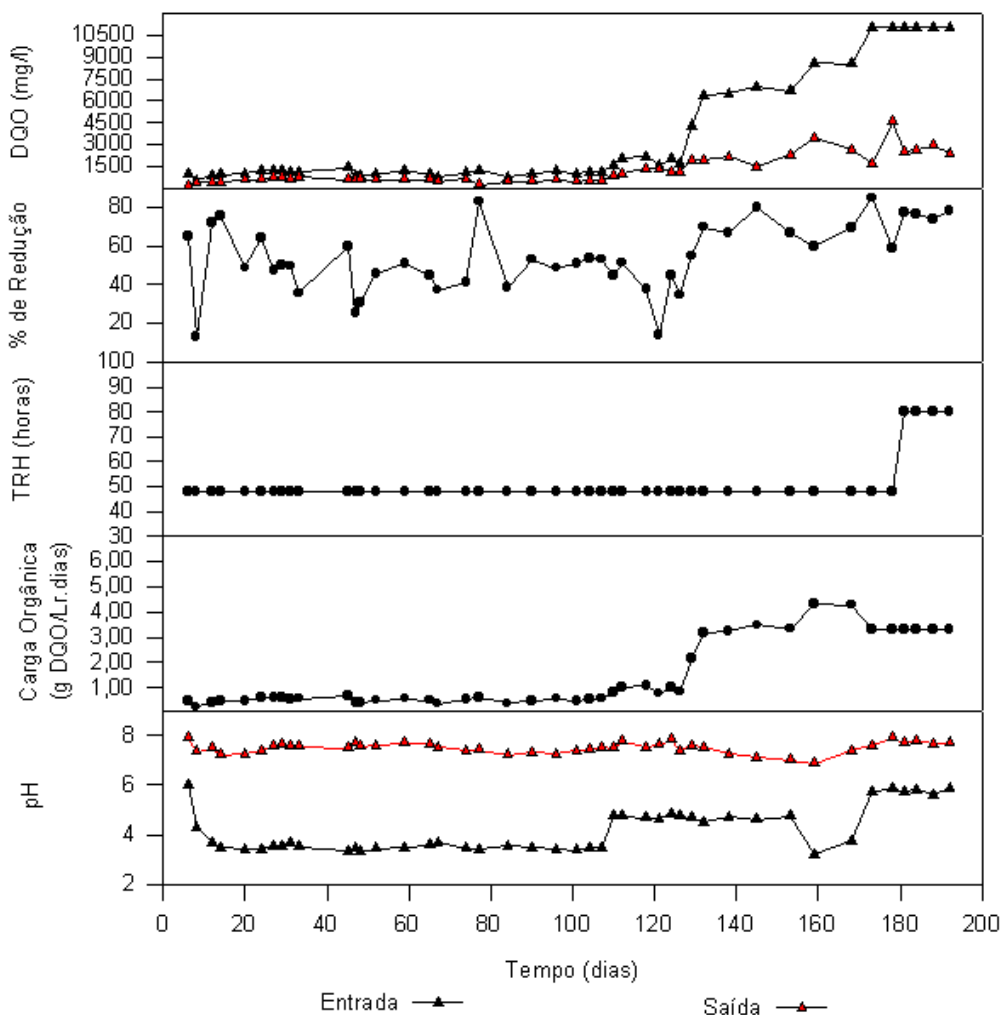
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os efluentes coletados da etapa de re-curtimento, os quais foram submetidos ao tratamento biológico apresentaram uma DQO média de 5000 mg/L para a primeira amostra e cerca de 9500 mg/l para segunda amostra, representando a primeira e segunda fases, respectivamente. A concentração de cromo total foi de cerca de 231 mg/L, acima da concentração considerada tóxica (SCAVINO et. al., 1997). As concentrações de sulfato encontradas na primeira e segunda amostra foram de 4259 mg/L e de 7200 mg/L respectivamente. Ambas amostras coletadas apresentaram baixas relações de DQO:SO₄²⁻, o que pode ser um problema para a digestão anaeróbia conforme indica LETTINGA et al. (1985).

Em ambas amostras não foram detectadas as presenças de fósforo indicando a necessidade de suplementação deste nutriente.

Os resultados da operação do reator na primeira e segunda fases podem ser observados na Figura 1 abaixo.

Figura 1: Resultados experimentais da primeira e segunda etapa





Observa-se pela Figura 1 que na primeira fase de operação do reator UASB, este manteve uma eficiência entorno de 50% de remoção de DQO, operando com uma carga orgânica volumétrica de 0,55 KgDQO/m³.d. Durante esta etapa não foi observado produção de gás e não houve o acúmulo de ácidos orgânicos voláteis no reator. O longo período de operação desta fase, 109 dias, foi praticado com a intenção de promover uma melhor seleção e adaptação da flora de microorganismos presentes, em vista dos resultados pouco expressivos e da alta concentração de compostos tóxicos presentes nos efluentes de curtume, como propõem SPEECE (1997) para o tratamento de efluentes tóxicos.

Uma das hipóteses da não observação de biogás seria a baixa produção do mesmo devido à pouca disponibilidade de carbono biodegradável contida no substrato. Assim, a diluição do efluente, praticada até o momento, concorreria negativamente dissolvendo as baixas quantidades de gases gerados, somando-se aos erros decorrentes da operação de um sistema em escala tão pequena. Decidiu-se então, diminuir gradativamente a diluição da alimentação, mantendo-se o mesmo TRH praticado, com conseqüente aumento da carga orgânica. Esta modificação na operação do reator, coincidentemente com a utilização da segunda amostra coletada, compreende a segunda fase de operação, os quais resultados podem ser observados na Figura 1 a partir do 119^o dias de operação. O processo de operação do reator foi finalizado com o tratamento do efluente sem diluição, nesta etapa teve uma performance, com uma carga orgânica de 3,3 gDQO/L.d, de 73% de remoção de DQO. Durante este período foi decidido realizar um processo de recirculação do efluente numa proporção de 3,33 partes de efluente tratado para 1 de efluente bruto, no reator.

Com a caracterização da segunda amostra, que seria alimentada aos reatores, verificou-se o alto nível de amônia e sulfato, o que gerou a necessidade de ter-se uma melhor avaliação destes compostos sobre a performance dos reatores. Assim, iniciou-se o acompanhamento destes parâmetros, verificando-se uma redução da quantidade de amônia no efluente, podendo este fato ter uma justificativa baseada no processo proposto por POLANCO et al. (2001), que sugerem a ocorrência de um processo de desamonificação anaeróbia, sendo a amônia utilizada como doadora de elétrons e o sulfato como acceptor dos mesmos. A remoção média de amônia durante a terceira fase variou conforme a carga aplicada aos reatores, ficando entre 38 e 48 % para o reator UASB.

A quantidade de sulfato na saída dos reatores em alguns momentos era menor que a entrada e em outros momentos onde era maior. Este fato deve-se à presença de matéria orgânica sulfonada presente no efluente. Com isso, este sulfato, no início incorporado à matéria orgânica, não seria contabilizado pela análise realizada no efluente alimentado ao reator, porém, através da digestão anaeróbica seria liberado para o meio e, portanto, quantificado. Este fato é reforçado com a caracterização já realizada em efluentes deste tipo de indústria (REEMTSMA et al., 1997; JOCHIMSEN et. al.,1997).

Um resumo dos resultados médios obtidos durante a operação do reator UASB pode ser observado na Tabela 1, apresentadas a seguir.

Tabela 1: Resultados médios da operação do reator UASB

Fase	Tempo de Operação (dias)	Diluição aplicada	DQO (mg/L)	TRH (Horas)	Carga Orgânica (gDQO/L.dia)	Remoção de DQO (%)	Remoção de SO ₄ (%)	Remoção de NH ₄ (%)
Primeira	1-107	4:1	978	48	0,52	51,54	-	-
Segunda	107-126	4:1	1831	48	0,91	37,79	19,70	39,9
Segunda	126-153	3:2	6163	48	3,08	67,5	22,65	48,49
Segunda	153-168	2:3	8576	48	4,28	64,58	16,25	45,08
Segunda	168-192	1:0	11050	72	3,315	74,77	-2,21	38,41

Apesar dos expressivos resultados de remoção de DQO do reator, operado com cargas orgânicas em alguns momentos superiores às registradas na literatura (WIEGANT, 1999), contudo a produção de biogás durante toda a operação do reator não foi registrada, gerando incoerências na formulação do balanço de massa (DQO) do mesmo. Atribuiu-se inicialmente a não observação da produção de gás a alguns fatores: adsorção de compostos orgânicos à matriz de sólidos, precipitação de compostos orgânicos solúveis, e dissolução de gases. RINZEMA (1993) registrou problemas semelhantes na operação de um reator UASB e um Leito granular expandido, no tratamento de ácidos graxos de cadeia longa.

Assim, testes de adsorção com lodo granular e o efluente utilizado para alimentação do reator foram realizados de forma a elucidar esta questão. Estes seguiram metodologia proposta por NING et. al. (1996) e HALL et al. (1996), demonstrando que apesar do lodo possuir uma elevada capacidade de adsorção dos constituintes presentes na água residuária esta seria por um tempo limitado, e pouco significativo quando comparado com o período total de operação do reator (SANTANA, 2002).

Com o resultado do ensaio de atividade metanogênica específica realizada no lodo durante o período de operação do reator, início e no final da segunda fase de operação, no 107^o dia de operação do reator UASB. Foi observada uma grande diferença entre a atividade metanogênica específica (ATM), sendo a máxima para o inóculo antes do início da operação do reator foi de 0,148 g DQO-CH₄/ d. gSSV, enquanto que no final da segunda fase a ATM máxima foi de 0,015 g DQO-CH₄/ d. gSSV.

Alguns fatores que certamente estão relacionados com esta diminuição da atividade dos microorganismos são: a inibição causada por compostos orgânicos e inorgânicos do efluente; e a interferência na medida de SSV, devido à presença de material precipitado no leito de lodo. Com a observação deste fato foram realizados testes de biodegradabilidade na tentativa de verificar alguma possível precipitação de compostos a matriz do lodo, que por sua vez explicaria a incoerência no balanço de massa (DQO). Estes testes confirmaram a baixa produção de gás obtida no reator, e a especulação da presença de matéria orgânica sulfonada, já que a concentração de sulfato acompanhado no teste aumentou rapidamente nas primeiras horas do ensaio. Não foi possível verificar o fenômeno de precipitação de compostos solúveis, pois a concentração de sólidos totais e voláteis não sofreu uma alteração significativa (SANTANA, 2002)

Com a finalização da operação do reator foi medida a quantidade de sólidos acumulados, verificando-se um aumento de 238,38% e de 311,82% para os sólidos totais e voláteis, respectivamente. Quando avaliamos a DQO teórica presente neste sólido, considerando que todo o seu conjunto seria a biomassa supostamente formada durante a degradação da água residuária, notamos que esta parcela possui uma grande importância para o fechamento do balanço de massa. Este cálculo teve como base à equação empírica para células C₃H₇O₂N, proposta por McCARTY (1975). Esta medida representa a biomassa que ficou retida nos reatores, não sendo computado os sólidos na saída dos mesmos. Podem ser observadas na Tabela 2, todas as parcelas estudadas, que contribuem no balanço de massa. Nesta tabela é apresentada a quantidade de metano não computada pelo medidor de gás, devido a solubilidade deste no meio.

Tabela 2: Balanço de DQO para o reator

Fração	UASB (mg/d)
DQO alimentada	2598
DQO final	855
DQO removida	1743
DQO biomassa	218
DQO adsorvida	85
DQO CH ₄ solúvel	37

CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos nota-se que a tecnologia testada para o tratamento da água residuária de curtume foi satisfatória quanto à remoção de DQO, obtendo-se resultados similares aos encontrados por FRIEDMAN, que testou a aplicação do filtro biológico a efluentes de curtume. Porém, apesar de satisfatórios, os resultados obtidos não permitiram compreender como a DQO está sendo removida do sistema, já que neste não foi detectada a produção de biogás. Foi observado que a amônia presente no efluente foi removida durante a operação dos reatores, fato este similar ao observado por POLANCO et al. (2001). Esta remoção da amônia não ficou totalmente esclarecida, devida ao fato de haver uma produção de sulfato solúvel no sistema, não sendo possível estabelecer uma estequiometria entre o sulfato e amônia, merecendo assim estudos posteriores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 APHA, AWWA & WPCF (1995). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 19th ed. American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Pollution Control Federation, APHA, Washington, DC.
- 2 BAI, R. K. and SIVATHANAU, S. R. (1988). Anaerobic Treatment of tannery effluents. A possibility for methane recovery and organic matter removal. **5th Int. Symp. Anaerobic Digest.**, pp 661-665.
- 3 CHEDA, P. V., MANDLEKAR U. V., HANDA, B. K. and KHANNA P. (1985). Joint wastewater managment for a cluster of tanneries at Kanpur. **39th Industrial Waste Conference**, pp 151-162.
- 5 CHERNICHARO, C. A. L. (1997). **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias – volume 5**. 1^o ed. Departamento de engenharia sanitária e ambiental. UFMG. Belo Horizonte.
- 6 DI IACONI, C., LOPEZ, A., RAMADORI, R., DI PINTO, A. C., PASSINO, R. (2001). Combined chemical and biological degradation of tannery wastewater by a periodic submerged filter (SBBR). *Water. Research*. Article in press.
- 7 SANTANA, F. B. (2002). **Tratamento anaeróbio de águas residuárias da indústria de couros**. UFSC. Florianópolis. Brasil. (Dissertação de Mestrado).
- 8 GARROTE, J. I., BAO, M., CASTRO, P. e BAO, M. J. (1995). Treatment of tannery effluents by a two step coagulations/flcculation process. *Water. Research*. 29 (11), pp 2605-2608.
- 9 HALL, E. R. and LIVER, S. F. (1996). Interactions of resin acids with aerobic and anaerobic biomass - II. Partitioning on biosolids. *Water. Research*. 30 (3), pp 672-678.
- 10 JOCHIMSEM, J. C., SCHENK, H., JEKEL, M. R., HEGEMANN, W. (1997). Combined oxidative and biological treatment for separated streams of tannery wastewater. *Water Science and Tecnology* , pp 209-216
- 11 LETTINGA, G. e RINZEMA, A. (1985). Anaerobic treatment of sulfate containing wastewater. *Bioenvironmental Systems*
- 12 McCARTY, L. P. (1975). Stoicheometry of biological reactions. *Progress in Water Technology*. 7 (1), pp 157-172.
- 13 POOLE, B. M. (1982). Enhanced clarification of tannery wastewater. *J. Am. Leather Chem. Assoc.* 77, 24-34
- 14 REEMTSMA, t. e JEKEL, M. (1997). Dissolved organics in tannery wastewaters and their alteration by a combined anaerobic and aerobic treatment. *Water. Research*. 31 (5), pp 1035-1046.
- 15 RIFFAT, R. and DAGUE, R. R. (1995). Laboratory studies on the anaerobic biosorption process. *Water Environment Research*. 67 (7), pp 1104-1110.



- 16 RINZEMA, A., ALPHENUAR, A. e LETTINGA, G. (1993). Anaerobic Digestion of Long-Chain Fatty Acids in UASB and Expanded Granular Sludge Bed Reactors. *Process Biochemistry* **28**, 527-537.
- 17 SASTRY, C. A. (1986). Characteristic and treatment of wastewater from tanneries. *Ind. J. Environ. Protect.* **6**, 159-168.
- 18 SCAVINO, A. F. e SOUBES, M. (1997). Inhibition of Methanogens by heavy metals. The importance of Chromium to biological. Treatment of Tannery waste. **Progress in Microbial Ecology**. SBM. pp 533-541
- 19 SOARES, H. M. e HIRATA, Y. S. (1999). Apostila de Aula Prática. **IV Curso de Tratamento Biológico de Resíduos**. Florianópolis.
- 20 SPEECE, R. E. (1995). **Anarobic biotechnology for industrial wastewaters**. Vanderbilt University. Published by Archae Press. United States of America.
- 21 TUNICK, M. H. and FRIENDMAN, A. A. Treatment of tannery beamhouse waste with a bench-scale anerobic reactor. (Referência incompleta)